



日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 3 月 2 8 日
Date of Application:

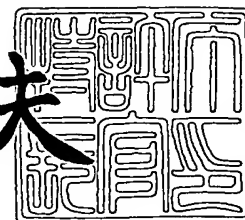
出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 0 9 2 0 6 6
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 3 - 0 9 2 0 6 6]

出 願 人 日 本 碍 子 株 式 有 限 公 司
Applicant(s):

2 0 0 3 年 1 2 月 2 5 日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫





【書類名】 特許願

【整理番号】 WP04272

【提出日】 平成15年 3月28日

【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿

【国際特許分類】 F01N 3/02 301
F01N 3/023
C04B 38/00 303

【発明の名称】 触媒担持フィルタ、これを用いた排ガス浄化システム、
及び触媒体

【請求項の数】 18

【発明者】
【住所又は居所】 愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番 5 6 号 日本碍子株式
会社内

【氏名】 山口 慎治

【特許出願人】
【識別番号】 000004064
【氏名又は名称】 日本碍子株式会社

【代理人】
【識別番号】 100088616
【弁理士】
【氏名又は名称】 渡邊 一平

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 009689
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】
【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 9001231

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 触媒担持フィルタ、これを用いた排ガス浄化システム、及び触媒体

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 多数の細孔を有する多孔質セラミックからなる隔壁によって区画された、ガスの流路となる複数のセルを有するハニカム構造体と、前記隔壁の表面及び前記隔壁に存在する細孔の内壁に担持された、排ガス中に含まれるパーティキュレートの酸化を促進するための酸化触媒とを備え、前記複数のセルの一方の開口端部と他方の開口端部とが互い違いに目封じされてなる触媒担持フィルタであって、

前記複数のセルが、前記一方の開口端部が目封じされ、前記酸化触媒が前記隔壁の表面に担持された排ガス流入セルと、前記他方の開口端部が目封じされた浄化ガス流出セルとから構成されるとともに、前記排ガス流入セルと前記浄化ガス流出セルとが交互に配置されてなり、前記隔壁の前記浄化ガス流出セル側の表面に、前記隔壁を構成する多孔質セラミックよりも平均細孔径の小さい多孔質セラミックからなる微細コート層が、少なくとも 1 層形成されてなることを特徴とする触媒担持フィルタ。

【請求項 2】 前記隔壁を構成する多孔質セラミックの平均細孔径が $15 \sim 300 \mu\text{m}$ であって、かつ、前記微細コート層を構成する多孔質セラミックの平均細孔径が $5 \sim 50 \mu\text{m}$ である請求項 1 に記載の触媒担持フィルタ。

【請求項 3】 前記隔壁を構成する多孔質セラミックの気孔率が $40 \sim 75\%$ であって、かつ、前記微細コート層を構成する多孔質セラミックの気孔率が $45 \sim 85\%$ である請求項 2 に記載の触媒担持フィルタ。

【請求項 4】 前記隔壁を構成する多孔質セラミックの気孔率が、前記微細コート層を構成する多孔質セラミックの気孔率よりも 5% 以上小さい請求項 3 に記載の触媒担持フィルタ。

【請求項 5】 多数の細孔を有する多孔質セラミックからなる隔壁によって区画された、ガスの流路となる複数のセルを有するハニカム構造体と、前記隔壁の表面及び前記隔壁に存在する細孔の内壁に担持された、排ガス中に含まれるパーティ

キュレートの酸化を促進するための酸化触媒とを備え、前記複数のセルの一方の開口端部と他方の開口端部とが互い違いに目封じされてなる触媒担持フィルタであって、

前記複数のセルが、前記一方の開口端部が目封じされ、前記酸化触媒が前記隔壁の表面に担持された排ガス流入セルと、前記他方の開口端部が目封じされた浄化ガス流出セルとから構成されるとともに、前記排ガス流入セルと前記浄化ガス流出セルとが交互に配置されてなり、前記隔壁に存在する細孔の内部における前記浄化ガス流出セル側に、前記隔壁を構成する多孔質セラミックよりも平均細孔径の小さい多孔質セラミックを充填してなる微粒子層が、少なくとも 1 層形成されてなることを特徴とする触媒担持フィルタ。

【請求項 6】 前記隔壁を構成する多孔質セラミックの平均細孔径が $15 \sim 300 \mu\text{m}$ であって、かつ、前記微粒子層を構成する多孔質セラミックの平均細孔径が $5 \sim 50 \mu\text{m}$ である請求項 5 に記載の触媒担持フィルタ。

【請求項 7】 前記隔壁を構成する多孔質セラミックの気孔率が $40 \sim 75\%$ であって、かつ、前記微粒子層を構成する多孔質セラミックの気孔率が $45 \sim 85\%$ である請求項 6 に記載の触媒担持フィルタ。

【請求項 8】 前記隔壁を構成する多孔質セラミックの気孔率が、前記微粒子層を構成する多孔質セラミックの気孔率よりも 5% 以上小さい請求項 7 に記載の触媒担持フィルタ。

【請求項 9】 多数の細孔を有する多孔質セラミックからなる隔壁によって区画された、ガスの流路となる複数のセルを有するハニカム構造体と、前記隔壁の表面及び前記隔壁に存在する細孔の内壁に担持された、排ガス中に含まれるパーティキュレートの酸化を促進するための酸化触媒とを備え、前記複数のセルの一方の開口端部と他方の開口端部とが互い違いに目封じされてなる触媒担持フィルタであって、

前記複数のセルが、前記一方の開口端部が目封じされ、前記酸化触媒が前記隔壁の表面に担持された排ガス流入セルと、前記他方の開口端部が目封じされた浄化ガス流出セルとから構成されるとともに、前記排ガス流入セルと前記浄化ガス流出セルとが交互に配置されてなり、前記隔壁の前記排ガス流入セル側の表面に

、前記隔壁を構成する多孔質セラミックよりも平均細孔径の大きい多孔質セラミックからなる粗コート層が、少なくとも1層形成されてなるとともに、前記粗コート層の表面及び前記粗コート層に存在する細孔の内壁に、前記酸化触媒が担持されてなることを特徴とする触媒担持フィルタ。

【請求項10】 前記隔壁を構成する多孔質セラミックの平均細孔径が5～50 μm であって、かつ、前記粗コート層を構成する多孔質セラミックの平均細孔径が15～300 μm である請求項9に記載の触媒担持フィルタ。

【請求項11】 前記隔壁を構成する多孔質セラミックの気孔率が45～80%であって、かつ、前記粗コート層を構成する多孔質セラミックの気孔率が40～75%である請求項10に記載の触媒担持フィルタ。

【請求項12】 前記隔壁を構成する多孔質セラミックの気孔率が、前記粗コート層を構成する多孔質セラミックの気孔率よりも5%以上大きい請求項11に記載の触媒担持フィルタ。

【請求項13】 前記隔壁の前記浄化ガス流出セル側の表面に、前記隔壁を構成する多孔質セラミックよりも平均細孔径の小さい多孔質セラミックからなる微細コート層が、少なくとも1層形成されてなる請求項9～12のいずれか一項に記載の触媒担持フィルタ。

【請求項14】 前記隔壁に存在する細孔の内部における前記浄化ガス流出セル側に、前記隔壁を構成する多孔質セラミックよりも平均細孔径の小さい多孔質セラミックを充填してなる微粒子層が、少なくとも1層形成されてなる請求項9～12のいずれか一項に記載の触媒担持フィルタ。

【請求項15】 パティキュレートの含有量が0.1 (g/kWh) 以下の排ガスを排出するように構成された内燃機関からの排ガス流路に、請求項1～14のいずれか一項に記載の触媒担持フィルタが配置されてなることを特徴とする排ガス浄化システム。

【請求項16】 多数の細孔を有する多孔質セラミックからなる隔壁によって区画された、ガスの流路となる複数のセルを有するハニカム構造体と、前記隔壁の表面及び前記隔壁に存在する細孔の内壁に担持された、排ガス中に含まれるパティキュレートの酸化を促進するための酸化触媒とを備えてなる触媒体であって、

前記複数のセルが、前記隔壁の表面に、前記隔壁を構成する多孔質セラミックよりも平均細孔径の小さい多孔質セラミックからなる微細コート層が少なくとも 1 層形成された微細コート層形成セルと、前記隔壁の表面に、前記微細コート層が形成されていない微細コート層非形成セルとから構成されてなることを特徴とする触媒体。

【請求項 1 7】 多数の細孔を有する多孔質セラミックからなる隔壁によって区画された、ガスの流路となる複数のセルを有するハニカム構造体と、前記隔壁の表面及び前記隔壁に存在する細孔の内壁に担持された、排ガス中に含まれるパティキュレートの酸化を促進するための酸化触媒とを備えてなる触媒体であって、

前記複数のセルが、前記隔壁に存在する細孔の内部における前記隔壁の表面側に、前記隔壁を構成する多孔質セラミックよりも平均細孔径の小さい多孔質セラミックを充填してなる微粒子層が少なくとも 1 層形成された微粒子層形成セルと、前記隔壁の表面側に、前記微細コート層が形成されていない微粒子層非形成セルとから構成されてなることを特徴とする触媒体。

【請求項 1 8】 多数の細孔を有する多孔質セラミックからなり、隔壁によって区画された、ガスの流路となる複数のセルを有するハニカム構造体と、排ガス中に含まれるパティキュレートの酸化を促進するための酸化触媒とを備え、前記酸化触媒が、前記複数のセルを構成する隔壁の表面及び隔壁に存在する細孔の内壁に担持されてなる触媒体であって、

前記複数のセルが、前記隔壁の表面に、前記隔壁を構成する多孔質セラミックよりも平均細孔径の大きい多孔質セラミックからなる粗コート層が少なくとも 1 層形成された粗コート層形成セルと、前記隔壁の表面に、前記粗コート層が形成されていない粗コート層非形成セルとから構成されてなることを特徴とする触媒体。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】 本発明は、ディーゼルエンジン等の内燃機関、又は各種燃焼装置から排出される排ガス中に含まれるパティキュレートを捕集し、或いは浄化するために使用される触媒担持フィルタ、排ガス浄化システム、及び触

媒体に関する。

【0002】

【従来の技術】 ディーゼルエンジン等の内燃機関、又は各種燃焼装置（以下、「内燃機関等」と記す）から排出される排ガスにはスート（黒煙）を主体とするパティキュレート（粒子状物質）が多量に含まれている。このパティキュレートがそのまま大気中に放出されると環境汚染を引き起こすため、内燃機関等からの排ガス流路には、パティキュレートを捕集するためのフィルタが搭載されることが一般的である。

【0003】 このような目的で使用されるフィルタとしては、例えば、図2に示すように、多数の細孔を有する多孔質セラミックからなる隔壁24によって区画された、ガスの流路となる複数のセル23を有するハニカム構造体21からなり、複数のセル23の一方の開口端部と他方の開口端部とが目封じ部22によって互い違いに目封じされてなるハニカムフィルタが挙げられる。このようなハニカムフィルタでは、排ガス流入セルから排ガスG₁を流入させると、排ガスG₁が隔壁24を通過する際に排ガスG₁中のパティキュレートが隔壁に捕集され、パティキュレートが除去された浄化ガスG₂が浄化ガス流出セルから流出する。

【0004】 そして、近年においては、パティキュレートの酸化（燃焼）を促進するための酸化触媒を備えたハニカムフィルタが使用されている（以下、「触媒担持フィルタ」と記す）。このような触媒担持フィルタでは、通常、ハニカムフィルタの隔壁の表面及び隔壁に存在する細孔の内部表面に酸化触媒が担持されている。このような触媒担持フィルタでは、排ガス中のパティキュレートが隔壁によって捕集されるのみならず、パティキュレートの酸化（燃焼）が促進されることによって、排ガス中のパティキュレートを減少させることができ、排ガスを効果的に浄化することが可能となる。

【0005】 ところが、排ガス中に含まれるパティキュレートを確実に捕集し得るような平均細孔径を有する多孔質セラミックから構成された触媒担持フィルタにおいては、排ガス中に含まれるパティキュレートの殆どがフィルタの隔壁の排ガス流入セル側の表面に堆積してしまい、隔壁に存在する細孔の内部にまでは侵入しない。即ち、隔壁に存在する細孔の内部表面に担持された酸化触媒はパテ

ィキュレートと接触しておらず、有効に活用されていないことになる。このような状態では、パティキュレートの酸化（燃焼）を十分に促進することができず、排ガス中のパティキュレートを減少させることができないため、隔壁の排ガス流入セル側の表面には比較的短期間の内にパティキュレートが堆積してしまい、フィルタの再生作業（逆洗や加熱等により堆積したパティキュレートを除去する作業）を頻繁に行わざるを得ないという問題がある。

【0006】　そこで、上記と同様の基本構成を有する触媒担持ハニカムフィルタとして、隔壁に存在する細孔の、排ガス流入セル側の開口平均径が浄化ガス流出セル側の開口平均径よりも大きいことを特徴とする排気浄化装置が提案されている（例えば、特許文献1参照）。

【0007】　上記のような排気浄化装置によれば、隔壁に存在する細孔の、排ガス流入セル側の開口平均径が大きいため、排ガス中に含まれるパティキュレートは隔壁の排ガス流入セル側の表面のみならず、隔壁に存在する細孔の内部まで容易に侵入することができる一方、隔壁の浄化ガス流出セル側の細孔の開口平均径が小さいために、パティキュレートが浄化ガス流出セル側に漏洩することがない。従って、排ガス中に含まれるパティキュレートを効率よく捕集できるとともに、パティキュレートと隔壁に存在する細孔の内部に担持された酸化触媒との接触度合いが向上し、パティキュレートの酸化（燃焼）を十分に促進することができるとされている。

【0008】

【特許文献1】

特開 2002-309921 号公報

【0009】

【発明が解決しようとする課題】　ところで、上記の特許文献1を参酌すると、上記の排気浄化装置は、隔壁に存在する細孔が隔壁の厚み方向の中央から隔壁の両表面に向かって細孔径が徐々に小さくなる樽型空間として存在していることを前提とし、その隔壁の一方の表面を表面改質剤によって除去することにより、排ガス流入セルに面する隔壁の細孔の開口平均径が浄化ガス流出セルに面する隔壁の細孔の開口平均径よりも大きく構成する旨が記載されている。即ち、1つの細

孔につき、その開口径を変化させ、その一方の開口部の開口径を大きく、他方の開口部の開口径を小さく構成するというものである。

【0 0 1 0】 しかしながら、例えば、図 3 に示すように、多孔質セラミックかなる隔壁 2 4 における細孔 2 5 は、焼結によって相互に結合した骨材粒子間の空隙によって形成されるものであるため、上記のような樽型空間としては存在していないと考えられる。従って、上記の特許文献 1 に記載される排気浄化装置のような構成を採用することは事実上困難であった。即ち、図 3 に示すように、隔壁 2 4 における細孔 2 5 内に酸化触媒 2 6 を担持させたとしても、上記の特許文献 1 に記載される排気浄化装置のような効果を得ることは不可能であった。

【0 0 1 1】 本発明は、上述のような従来技術の問題点に鑑みなされたものであり、その目的とするところは、排ガス中に含まれるパティキュレートを確実に捕集することができるのは勿論のこと、隔壁に存在する細孔内に担持された酸化触媒とパティキュレートとが十分に接触できるようにして、排ガス中のパティキュレートを減少させ、フィルタの再生作業の頻度を低下させることが可能な触媒担持フィルタを提供することにある。

【0 0 1 2】

【課題を解決するための手段】 本発明者は、上述の課題を解決するべく鋭意研究した結果、上記のような構成の触媒担持フィルタにおいて、複数のセルを区画する隔壁の浄化ガス流出セル側の表面に、隔壁を構成する多孔質セラミックよりも平均細孔径の小さい多孔質セラミックからなる微細コート層を、少なくとも 1 層形成すること等によって、上記課題を解決可能であることに想到し、本発明を完成させた。即ち、本発明は、以下の触媒担持フィルタを提供するものである。

【0 0 1 3】 [1] 多数の細孔を有する多孔質セラミックからなる隔壁によって区画された、ガスの流路となる複数のセルを有するハニカム構造体と、前記隔壁の表面及び前記隔壁に存在する細孔の内壁に担持された、排ガス中に含まれるパティキュレートの酸化を促進するための酸化触媒とを備え、前記複数のセルの一方の開口端部と他方の開口端部とが互い違いに目封じされてなる触媒担持フィルタであって、前記複数のセルが、前記一方の開口端部が目封じされ、前記酸化触媒が前記隔壁の表面に担持された排ガス流入セルと、前記他方の開口端部が

目封じされた浄化ガス流出セルとから構成されるとともに、前記排ガス流入セルと前記浄化ガス流出セルとが交互に配置されてなり、前記隔壁の前記浄化ガス流出セル側の表面に、前記隔壁を構成する多孔質セラミックよりも平均細孔径の小さい多孔質セラミックからなる微細コート層が、少なくとも 1 層形成されてなることを特徴とする触媒担持フィルタ。

【0014】 [2] 前記隔壁を構成する多孔質セラミックの平均細孔径が $15 \sim 300 \mu\text{m}$ であって、かつ、前記微細コート層を構成する多孔質セラミックの平均細孔径が $5 \sim 50 \mu\text{m}$ である上記 [1] に記載の触媒担持フィルタ。

【0015】 [3] 前記隔壁を構成する多孔質セラミックの気孔率が $40 \sim 75\%$ であって、かつ、前記微細コート層を構成する多孔質セラミックの気孔率が $45 \sim 85\%$ である上記 [2] に記載の触媒担持フィルタ。

【0016】 [4] 前記隔壁を構成する多孔質セラミックの気孔率が、前記微細コート層を構成する多孔質セラミックの気孔率よりも 5% 以上小さい上記 [3] に記載の触媒担持フィルタ。

【0017】 [5] 多数の細孔を有する多孔質セラミックからなる隔壁によって区画された、ガスの流路となる複数のセルを有するハニカム構造体と、前記隔壁の表面及び前記隔壁に存在する細孔の内壁に担持された、排ガス中に含まれるパーティキュレートの酸化を促進するための酸化触媒とを備え、前記複数のセルの一方の開口端部と他方の開口端部とが互い違いに目封じされてなる触媒担持フィルタであって、前記複数のセルが、前記一方の開口端部が目封じされ、前記酸化触媒が前記隔壁の表面に担持された排ガス流入セルと、前記他方の開口端部が目封じされた浄化ガス流出セルとから構成されるとともに、前記排ガス流入セルと前記浄化ガス流出セルとが交互に配置されてなり、前記隔壁に存在する細孔の内部における前記浄化ガス流出セル側に、前記隔壁を構成する多孔質セラミックよりも平均細孔径の小さい多孔質セラミックを充填してなる微粒子層が、少なくとも 1 層形成されてなることを特徴とする触媒担持フィルタ。

【0018】 [6] 前記隔壁を構成する多孔質セラミックの平均細孔径が $15 \sim 300 \mu\text{m}$ であって、かつ、前記微粒子層を構成する多孔質セラミックの平均細孔径が $5 \sim 50 \mu\text{m}$ である上記 [5] に記載の触媒担持フィルタ。

【0019】 [7] 前記隔壁を構成する多孔質セラミックの気孔率が40～75%であって、かつ、前記微粒子層を構成する多孔質セラミックの気孔率が45～85%である上記[6]に記載の触媒担持フィルタ。

【0020】 [8] 前記隔壁を構成する多孔質セラミックの気孔率が、前記微粒子層を構成する多孔質セラミックの気孔率よりも5%以上小さい上記[7]に記載の触媒担持フィルタ。

【0021】 [9] 多数の細孔を有する多孔質セラミックからなる隔壁によって区画された、ガスの流路となる複数のセルを有するハニカム構造体と、前記隔壁の表面及び前記隔壁に存在する細孔の内壁に担持された、排ガス中に含まれるパティキュレートの酸化を促進するための酸化触媒とを備え、前記複数のセルの一方の開口端部と他方の開口端部とが互い違いに目封じされてなる触媒担持フィルタであって、前記複数のセルが、前記一方の開口端部が目封じされ、前記酸化触媒が前記隔壁の表面に担持された排ガス流入セルと、前記他方の開口端部が目封じされた浄化ガス流出セルとから構成されるとともに、前記排ガス流入セルと前記浄化ガス流出セルとが交互に配置されてなり、前記隔壁の前記排ガス流入セル側の表面に、前記隔壁を構成する多孔質セラミックよりも平均細孔径の大きい多孔質セラミックからなる粗コート層が、少なくとも1層形成されてなるとともに、前記粗コート層の表面及び前記粗コート層に存在する細孔の内壁に、前記酸化触媒が担持されてなることを特徴とする触媒担持フィルタ。

【0022】 [10] 前記隔壁を構成する多孔質セラミックの平均細孔径が5～50 μ mであって、かつ、前記粗コート層を構成する多孔質セラミックの平均細孔径が15～300 μ mである上記[9]に記載の触媒担持フィルタ。

【0023】 [11] 前記隔壁を構成する多孔質セラミックの気孔率が45～80%であって、かつ、前記粗コート層を構成する多孔質セラミックの気孔率が40～75%である上記[10]に記載の触媒担持フィルタ。

【0024】 [12] 前記隔壁を構成する多孔質セラミックの気孔率が、前記粗コート層を構成する多孔質セラミックの気孔率よりも5%以上大きい上記[11]に記載の触媒担持フィルタ。

【0025】 [13] 前記隔壁の前記浄化ガス流出セル側の表面に、前記隔

壁を構成する多孔質セラミックよりも平均細孔径の小さい多孔質セラミックからなる微細コート層が、少なくとも 1 層形成されてなる上記 [9] ～ [1 2] のいずれかに記載の触媒担持フィルタ。

【 0 0 2 6 】 [1 4] 前記隔壁に存在する細孔の内部における前記浄化ガス流出セル側に、前記隔壁を構成する多孔質セラミックよりも平均細孔径の小さい多孔質セラミックを充填してなる微粒子層が、少なくとも 1 層形成されてなる上記 [9] ～ [1 2] のいずれかに記載の触媒担持フィルタ。

【 0 0 2 7 】 また、本発明は、以下の排ガス浄化システムを提供するものである。

【 0 0 2 8 】 [1 5] パティキュレートの含有量が 0 . 1 (g / k W h) 以下の排ガスを排出するように構成された内燃機関からの排ガス流路に、上記 [1] ～ [1 4] のいずれかに記載の触媒担持フィルタが配置されてなることを特徴とする排ガス浄化システム。

【 0 0 2 9 】 また、本発明は、以下の触媒体を提供するものである。

【 0 0 3 0 】 [1 6] 多数の細孔を有する多孔質セラミックからなる隔壁によって区画された、ガスの流路となる複数のセルを有するハニカム構造体と、前記隔壁の表面及び前記隔壁に存在する細孔の内壁に担持された、排ガス中に含まれるパティキュレートの酸化を促進するための酸化触媒とを備えてなる触媒体であって、前記複数のセルが、前記隔壁の表面に、前記隔壁を構成する多孔質セラミックよりも平均細孔径の小さい多孔質セラミックからなる微細コート層が少なくとも 1 層形成された微細コート層形成セルと、前記隔壁の表面に、前記微細コート層が形成されていない微細コート層非形成セルとから構成されてなることを特徴とする触媒体。

【 0 0 3 1 】 [1 7] 多数の細孔を有する多孔質セラミックからなる隔壁によって区画された、ガスの流路となる複数のセルを有するハニカム構造体と、前記隔壁の表面及び前記隔壁に存在する細孔の内壁に担持された、排ガス中に含まれるパティキュレートの酸化を促進するための酸化触媒とを備えてなる触媒体であって、前記複数のセルが、前記隔壁に存在する細孔の内部における前記隔壁の表面側に、前記隔壁を構成する多孔質セラミックよりも平均細孔径の小さい多孔

質セラミックを充填してなる微粒子層が少なくとも 1 層形成された微粒子層形成セルと、前記隔壁の表面側に、前記微細コート層が形成されていない微粒子層非形成セルとから構成されてなることを特徴とする触媒体。

【0032】 [18] 多数の細孔を有する多孔質セラミックからなり、隔壁によって区画された、ガスの流路となる複数のセルを有するハニカム構造体と、排ガス中に含まれるパーティキュレートの酸化を促進するための酸化触媒とを備え、前記酸化触媒が、前記複数のセルを構成する隔壁の表面及び隔壁に存在する細孔の内壁に担持されてなる触媒体であって、前記複数のセルが、前記隔壁の表面に、前記隔壁を構成する多孔質セラミックよりも平均細孔径の大きい多孔質セラミックからなる粗コート層が少なくとも 1 層形成された粗コート層形成セルと、前記隔壁の表面に、前記粗コート層が形成されていない粗コート層非形成セルとから構成されてなることを特徴とする触媒体。

【0033】

【発明の実施の形態】 本発明者は、本発明の触媒担持フィルタを開発するに際し、まず、従来の触媒担持フィルタにおいて、排ガス中に含まれるパーティキュレートの殆どが触媒担持フィルタの隔壁の排ガス流入セル側の表面に堆積してしまい、隔壁に存在する細孔の内部にまで侵入しない原因について検討した。その結果、フィルタの排ガス流入セルにパーティキュレートを含む排ガスが流入すると、比較的初期の段階において、排ガス中に含まれる多数のパーティキュレートが隔壁の排ガス流入セル側の細孔の開口部において架橋し、細孔の開口部を閉塞してしまうという現象が起こることが原因であると考えられた。

【0034】 即ち、排ガス流入の比較的初期の段階において、排ガス中に含まれる多数のパーティキュレートが隔壁の排ガス流入セル側の細孔の開口部で架橋し、細孔の開口部を閉塞してしまうという現象によって、以後流入してくる排ガス中に含まれるパーティキュレートは隔壁に存在する細孔内に侵入することができなくなる。従って、隔壁に存在する細孔の内部表面に担持された酸化触媒がパーティキュレートと接触することができず、パーティキュレートの酸化（燃焼）を十分に促進することができなくなるとともに、排ガス中のパーティキュレートを減少させることができないため、隔壁の排ガス流入セル側の表面には比較的短期間の内に

パーティキュレートが堆積してしまい、フィルタの再生作業（逆洗や加熱等により堆積したパーティキュレートを除去する作業）を頻繁に行わざるを得なくなってしまうのである。

【0035】 本発明者は、上記の現象について鋭意研究した結果、上記の現象を回避するためには、隔壁に存在する細孔内部への排ガスの侵入速度を低下させることが有効であることを見出した。

【0036】 そこで、本発明の触媒担持フィルタにおいては、複数のセルを区画する隔壁の浄化ガス流出セル側の表面に、隔壁を構成する多孔質セラミックよりも平均細孔径の小さい多孔質セラミックからなる微細コート層を、少なくとも1層形成すること等の構成を採用することとした。このような構成としたのは、隔壁の浄化ガス流出セル側に通気抵抗を付与することにより、隔壁に存在する細孔内部への排ガスの侵入速度を低下させることができ、排ガス中に含まれる多数のパーティキュレートが隔壁の排ガス流入セル側の細孔の開口部で架橋し、細孔の開口部を閉塞してしまうという現象を効果的に抑制することができるからである。

【0037】 上記のような構成を採用することにより、細孔の開口部が閉塞されることがないので、排ガスは比較的容易に隔壁に存在する細孔内部に侵入することができ、パーティキュレートと隔壁に存在する細孔の内部に担持された酸化触媒との接触度合いが向上するため、パーティキュレートの酸化（燃焼）を十分に促進することができる。従って、排ガス中のパーティキュレートを減少させることができ、フィルタの排ガス流入セル内に所定量のパーティキュレートが堆積するまでに要する時間が長くなるため、フィルタの再生作業を行う頻度を低下させることが可能となる。

【0038】 また、パーティキュレートと酸化触媒との接触度合いが向上することによって、パーティキュレートの酸化（燃焼）が比較的低温から徐々に（安定して）進行するので、多量に堆積したパーティキュレートが一気に燃焼して、フィルタの異常な温度上昇を引き起こすことがない。従って、酸化触媒の劣化やフィルタの溶損等を効果的に防止することが可能となる。

【0039】 以下、本発明の触媒担持フィルタの実施の形態を具体的に説明す

る。なお、本明細書において、「平均細孔径」、「気孔率」というときには、水銀圧入法により測定した平均細孔径、気孔率を意味するものとする。

【0040】 (1) 触媒担持フィルタの基本的構成

まず、本発明の適用対象となる触媒担持フィルタの基本的構成について説明する。本発明の適用対象となる触媒担持フィルタは、多数の細孔を有する多孔質セラミックからなる隔壁によって区画された、ガスの流路となる複数のセルを有するハニカム構造体と、前記隔壁の表面及び前記隔壁に存在する細孔の内壁に担持された、排ガス中に含まれるパティキュレートの酸化を促進するための酸化触媒とを備え、前記複数のセルの一方の開口端部と他方の開口端部とが互い違いに目封じされてなる触媒担持フィルタである。

【0041】 ①ハニカム構造体

ハニカム構造体は、例えば、図1に示すハニカム構造体1のように、多数の細孔を有する多孔質セラミックからなる隔壁4によって区画された、ガスの流路となる複数のセル3を有するものである。ハニカム構造体の全体形状については特に限定されるものではなく、例えば、図1に示すような円筒状の他、四角柱状、三角柱状等の形状を挙げることができる。

【0042】 また、ハニカム構造体のセル形状（セルの形成方向に対して垂直な断面におけるセル形状）についても特に限定はされず、例えば、図1に示すような四角形セルの他、六角形セル、三角形セル等の形状を挙げることができるが、円形セル又は四角形以上の多角形セルとすることにより、セル断面において、コーナー部の触媒の厚付きを軽減し、触媒層の厚さを均一にすることができる。セル密度、開口率等を考慮すると、六角形セルが好適である。

【0043】 ハニカム構造体のセル密度も特に制限はないが、本発明のような触媒担持フィルタとして用いる場合には、6～1500セル／平方インチ（0.9～233セル／ cm^2 ）の範囲であることが好ましい。また、隔壁の厚さは、20～2000 μm の範囲であることが好ましい。

【0044】 更に、本発明のような触媒担持フィルタとして用いる場合には、複数のセルの一方の開口端部と他方の開口端部とを互い違いに目封じした構造とする。例えば、図2に示すように、多数の細孔を有する多孔質セラミックからな

る隔壁 24 によって区画された、ガスの流路となる複数のセル 23 を有するハニカム構造体 21 を、複数のセル 23 の一方の開口端部と他方の開口端部とを目封じ部 22 によって互い違いに目封じした構造とする。このようなハニカム構造体 21 では、排ガス流入側端面 B に向かって開口する排ガス流入セルから排ガス G_1 を流入させると、排ガス G_1 が隔壁 24 を通過する際に排ガス G_1 中のパティキュレートが隔壁に捕集され、パティキュレートが除去された浄化ガス G_2 が、排ガス流出側端面 C に向かって開口する浄化ガス流出セルから流出する。

【0045】 ハニカム構造体の材質は特に限定されないが、セラミックを好適に用いることができ、強度、耐熱性、耐食性等の観点から、コーージェライト、炭化珪素、アルミナ、ムライト、又は窒化珪素のうちのいずれかであることが好ましい。

【0046】 上記のようなハニカム構造体は、例えば、セラミックからなる骨材粒子、水その他、所望により有機バインダ（ヒドロキシプロポキシルメチルセルロース、メチルセルロース等）、造孔材（グラファイト、澱粉、合成樹脂等）、界面活性剤（エチレングリコール、脂肪酸石鹸等）等を混合し、混練することによって坏土とし、その坏土を所望の形状に成形し、乾燥することによって成形体を得、その成形体を焼成することによって得ることができる。

【0047】 なお、成形方法としては、上述のように調製した坏土を、所望のセル形状、隔壁厚さ、セル密度を有する口金を用いて押出成形する方法等を好適に用いることができる。また、複数のセルの排ガス流入側端面と浄化ガス流出側端面とを目封じ部によって互い違いに目封じする方法としては、ハニカム成形体を乾燥した後、成形用の坏土と同一組成の坏土をセル開口部に充填する方法等が挙げられる。

【0048】 ②酸化触媒

酸化触媒は、排ガス中に含まれるパティキュレートの酸化を促進するための触媒であり、白金（Pt）、パラジウム（Pd）、ロジウム（Rh）等の貴金属が好適に用いられる。

【0049】 なお、本発明の触媒担持フィルタにおいては、少なくとも酸化触媒が担持されたものであることが必要であるが、他の触媒や浄化材が担持されて

いてもよい。例えば、アルカリ金属（L i、N a、K、C s等）やアルカリ土類金属（C a、B a、S r等）からなるN O_x吸蔵触媒、三元触媒、セリウム（C e）及び／又はジルコニウム（Z r）の酸化物に代表される助触媒、H C（Hydr o Carbon）吸着材等が担持されていてもよい。

【0 0 5 0】 酸化触媒、N O_x吸蔵触媒等の触媒成分の担持方法は特に限定されないが、例えば、ハニカム構造体の隔壁に対して、触媒成分を含む触媒液をウォッシュコートした後、高温で熱処理して焼き付ける方法等が挙げられる。また、酸化触媒、N O_x吸蔵触媒等の触媒成分は、高分散状態で担持させるため、予めアルミナのような比表面積の大きな耐熱性無機酸化物に一旦担持させた後、ハニカム構造体の隔壁等に担持させることが好ましい。

【0 0 5 1】 酸化触媒は、上述したようなハニカム構造体の複数のセルを区画する隔壁の表面及び隔壁に存在する細孔の内壁に担持される。従って、本発明の適用対象となる触媒担持フィルタは、ハニカム構造体における複数のセルが、一方の開口端部が目封じされ、酸化触媒が隔壁の表面に担持された排ガス流入セルと、他方の開口端部が目封じされた浄化ガス流出セルとから構成されるとともに、排ガス流入セルと浄化ガス流出セルとが交互に配置された構造を有することになる。なお、この構造においては、浄化ガス流出セルの隔壁の表面に酸化触媒が担持されていてもよい。即ち、本発明の適用対象となる触媒担持フィルタには、排ガス流入セルの隔壁の表面と浄化ガス流出セルの隔壁の表面の双方に酸化触媒が担持されているものも含まれる。

【0 0 5 2】 （2）本発明の触媒担持フィルタの第1の実施態様

本発明の触媒担持フィルタの第1の実施態様は、例えば、図4（a）及び図4（b）に示すように、ハニカム構造体の複数のセルを区画する隔壁31の浄化ガス流出セル側の表面32に、隔壁31を構成する多孔質セラミックよりも平均細孔径の小さい多孔質セラミックからなる微細コート層33が、少なくとも1層形成されてなるものである。なお、図4（a）、図4（b）、図5、図6（a）、図6（b）において、符号36は排ガス流入セル側の表面を示す。また、図4（a）、及び図6（a）中では、細孔、及び酸化触媒の図示を省略してある。

【0 0 5 3】 上記のような構成によれば、隔壁31の浄化ガス流出セル側の表

面 3 2 に形成された微細コート層 3 3 によって通気抵抗が付与されるので、隔壁 3 1 に存在する細孔 3 4 内部への排ガス G の侵入速度を低下させることができ、排ガス G 中に含まれる多数のパティキュレートが隔壁 3 1 の排ガス流入セル側の細孔の開口部で架橋し、細孔 3 4 の開口部を閉塞してしまうという現象を効果的に抑制することができる。

【0054】 また、上記のような構成では、隔壁 3 1 の平均細孔径を大きく構成しなくても隔壁 3 1 に存在する細孔 3 4 の内壁に担持された酸化触媒 3 5 と排ガス G 中に含まれるパティキュレートとの接触度合いが向上するため、隔壁 3 1 (ひいてはハニカム構造体) の強度を低下させることなく、パティキュレートの酸化(燃烧)を十分に促進することができる。

【0055】 更に、上記のような構成では、隔壁 3 1 の浄化ガス流出セル側の表面 3 2 に微細コート層 3 3 が形成されているので、パティキュレートを確実に捕集することができる。特に、隔壁 3 1 の一部に欠陥(細孔径が大きい細孔)が存在していた場合でも、その欠陥に排ガス G が集中的に流入することを抑制することができるとともに、その欠陥から浄化ガス流出セル側にパティキュレートが漏洩する事態を防止することが可能である。

【0056】 第 1 の実施態様においては、隔壁を構成する多孔質セラミックの平均細孔径が $15 \sim 300 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $20 \sim 70 \mu\text{m}$ であることが更に好ましい。隔壁を構成する多孔質セラミックの平均細孔径が上記範囲未満であると、排ガス中に含まれるパティキュレートが隔壁の細孔内部にまで侵入し難くなるという問題があり、上記範囲を超えると、隔壁の表面に微細コート層を形成することが困難となるという問題があるため好ましくない。一方、微細コート層を構成する多孔質セラミックの平均細孔径は $5 \sim 50 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $15 \sim 40 \mu\text{m}$ であることが更に好ましい。微細コート層を構成する多孔質セラミックの平均細孔径が上記範囲未満であると、圧力損失が大きくなるという問題があり、上記範囲を超えると、浄化ガス流出セル側にパティキュレートが漏洩し易くなるという問題があるため好ましくない。

【0057】 第 1 の実施態様においては、隔壁を構成する多孔質セラミックの気孔率が $40 \sim 75\%$ であることが好ましく、 $60 \sim 70\%$ であることが更に好

ましい。隔壁を構成する多孔質セラミックの気孔率が上記範囲未満であると、隔壁の細孔内部の容積に対して堆積するパーティキュレートの量が多いため、フィルタの再生作業が困難となるという問題があり、上記範囲を超えると、触媒担持フィルタを構成するハニカム構造体の強度が低下し、キャニングが困難となるという問題があるため好ましくない。一方、微細コート層を構成する多孔質セラミックの気孔率は45～80%であることが好ましい。微細コート層を構成する多孔質セラミックの気孔率が45%未満であると、圧力損失が大きくなるという問題があり、80%を超えると、微細コート層の強度が不足するために、隔壁の表面から微細コート層が剥離してしまうという問題があるため好ましくない。

【0058】 なお、微細コート層を構成する多孔質セラミックの気孔率は、隔壁を構成する多孔質セラミックの気孔率よりも5%以上大きいことが好ましい。両気孔率の差を5%以上とすることにより、微細コート層における圧力損失（透過圧損）を小さくすることができるという利点がある。

【0059】 上記微細コート層は、例えば、ディッピング法等の従来公知のセラミック膜形成方法を利用して、セラミックスラリーをハニカム構造体の隔壁の浄化ガス流出セル側の表面に付着させ、乾燥、焼成する方法等により、薄膜状の微細コート層を形成すればよい。この際、微細コート層の平均細孔径はセラミックスラリー中の骨材粒子の粒度や配合比等、気孔率はセラミックスラリー中の骨材粒子の粒度や造孔材の量等、コート層厚みはセラミックスラリーの濃度や膜形成に要する時間等を制御することにより所望の値に調整することができる。なお、上記微細コート層については、「少なくとも1層」とあるように、2層以上形成してもよい。

【0060】 （3）本発明の触媒担持フィルタの第2の実施態様

本発明の触媒担持フィルタの第2の実施態様は、例えば、図5に示すように、ハニカム構造体の複数のセルを区画する隔壁31に存在する細孔34の内部における浄化ガス流出セル側に、隔壁31を構成する多孔質セラミックよりも平均細孔径の小さい多孔質セラミックを充填してなる微粒子層37が、少なくとも1層形成されてなるものである。

【0061】 上記のような構成によれば、隔壁31に存在する細孔34の内部

における浄化ガス流出セル側に形成された微粒子層 37 によって通気抵抗が付与されるので、第 1 の実施態様の触媒担持フィルタと同様の効果を得ることができる。

【0062】 また、上記のような構成では、第 1 の実施態様とは異なり、微粒子層 37 は細孔 34 の内部にのみ存在し、隔壁 31 の表面にはコート層が存在しないので、セルの内容積を減少させることがなく、圧力損失を抑制することができるという利点がある。

【0063】 第 2 の実施態様においては、隔壁を構成する多孔質セラミックの平均細孔径が $15 \sim 300 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $20 \sim 70 \mu\text{m}$ であることが更に好ましい。隔壁を構成する多孔質セラミックの平均細孔径が上記範囲未満であると、排ガス中に含まれるパーティキュレートが隔壁の細孔内部にまで侵入し難くなるという問題があり、上記範囲を超えると、隔壁の表面に微粒子層を形成することが困難となるという問題があるため好ましくない。

【0064】 一方、微粒子層を構成する多孔質セラミックの平均細孔径は $5 \sim 50 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $15 \sim 40 \mu\text{m}$ であることが更に好ましい。微粒子層を構成する多孔質セラミックの平均細孔径が上記範囲未満であると、圧力損失が大きくなるという問題があり、上記範囲を超えると、浄化ガス流出セル側にパーティキュレートが漏洩し易くなるという問題があるため好ましくない。

【0065】 第 2 の実施態様においては、隔壁を構成する多孔質セラミックの気孔率が $40 \sim 75\%$ であることが好ましく、 $60 \sim 70\%$ であることが更に好ましい。隔壁を構成する多孔質セラミックの気孔率が上記範囲未満であると、隔壁の細孔内部の容積に対して堆積するパーティキュレートの量が多いため、フィルタの再生作業が困難となるという問題があり、上記範囲を超えると、触媒担持フィルタを構成するハニカム構造体の強度が低下し、キャニングが困難となるという問題があるため好ましくない。

【0066】 一方、微粒子層を構成する多孔質セラミックの気孔率は $45 \sim 80\%$ であることが好ましい。微粒子層を構成する多孔質セラミックの気孔率が 45% 未満であると、圧力損失が大きくなるという問題があり、 80% を超えると、微粒子層の強度が不足するために、隔壁の表面から微粒子層が脱落してしまう

という問題があるため好ましくない。なお、微粒子層を構成する多孔質セラミックの気孔率は、隔壁を構成する多孔質セラミックの気孔率よりも5%以上大きいことが好ましい。両気孔率の差を5%以上とすることにより、微粒子層における圧力損失（透過圧損）を小さくすることができるという利点がある。

【0067】 上記微粒子層は、例えば、ハニカム構造体の隔壁に存在する細孔の浄化ガス流出セル側に、毛細管現象等を利用してセラミックスラリーを染み込ませて、セラミック粒子を細孔内に充填し、隔壁の浄化ガス流出セル側の表面に残存するセラミックスラリーをエアブロー等の方法により吹き飛ばした後、乾燥、焼成する方法等により形成することができる。この際、微粒子層の平均細孔径はセラミックスラリー中の骨材粒子の粒度や配合比等、気孔率はセラミックスラリー中の骨材粒子の粒度や造孔材の量等、コート層厚みはセラミックスラリーの濃度や膜形成に要する時間等を制御することにより所望の値に調整することができる。なお、上記微粒子層については、「少なくとも1層」とあるように、2層以上形成してもよい。

【0068】 (4) 本発明の触媒担持フィルタの第3の実施態様

本発明の触媒担持フィルタの第3の実施態様は、例えば、図6(a)、及び図6(b)に示すように、ハニカム構造体の複数のセルを区画する隔壁31の排ガス流入セル側の表面36に、隔壁31を構成する多孔質セラミックよりも平均細孔径の大きい多孔質セラミックからなる粗コート層38が、少なくとも1層形成されてなるとともに、粗コート層38の表面及び粗コート層38に存在する細孔の内壁に、酸化触媒35が担持されてなるものである。

【0069】 上記のような構成によれば、隔壁31の排ガス流入セル側の表面36に形成された粗コート層35によって、隔壁31の排ガス流入セル側の表面36が粗面化されるので、隔壁31表面側の平均細孔径を大きくすることができ、排ガスG中に含まれる多数のパティキュレートが隔壁31の排ガス流入セル側の細孔の開口部で架橋し、細孔34の開口部を閉塞してしまうという現象を効果的に抑制することができる。

【0070】 また、上記のような構成では、隔壁31の平均細孔径を大きく構成しなくても、粗コート層35の表面及び粗コート層35に存在する細孔の内壁

の分だけ触媒担持面積が増加するので、隔壁 31（ひいてはハニカム構造体）の強度を低下させることなく、パティキュレートの酸化（燃焼）を十分に促進することができる。

【0071】 第3の実施態様においては、隔壁を構成する多孔質セラミックの平均細孔径が $5 \sim 50 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $15 \sim 40 \mu\text{m}$ であることが更に好ましい。隔壁を構成する多孔質セラミックの平均細孔径が上記範囲未満であると、圧力損失が大きくなるという問題があり、上記範囲を超えると、浄化ガス流出セル側にパティキュレートが漏洩し易くなるという問題があるため好ましくない。一方、粗コート層を構成する多孔質セラミックの平均細孔径が $15 \sim 300 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $20 \sim 70 \mu\text{m}$ であることが更に好ましい。

【0072】 粗コート層を構成する多孔質セラミックの平均細孔径が上記範囲未満であると、排ガス中に含まれるパティキュレートが隔壁の細孔内部にまで侵入し難くなるという問題がある。逆に、平均細孔径が上記範囲を超える粗コート層を形成しようとする、粗コート層の形成に用いる骨材粒子の平均粒子径を大きくせざるを得ないため、粗コート層が厚くなるとともに、セル開口部の断面積が減少する。このことによって、粗コート層における圧力損失（透過圧損）が大きくなることに加え、排ガスがセル内を移動する際の圧力損失（通過圧損）が大きくなるという問題がある。

【0073】 第3の実施態様においては、隔壁を構成する多孔質セラミックの気孔率が $45 \sim 80\%$ であることが好ましい。隔壁を構成する多孔質セラミックの気孔率が 45% 未満であると、圧力損失が大きくなるという問題があり、 80% を超えると、触媒担持フィルタを構成するハニカム構造体の強度が低下し、キャニングが困難となるという問題があるため好ましくない。一方、粗コート層を構成する多孔質セラミックの気孔率が $40 \sim 75\%$ であることが好ましく、 $60 \sim 70\%$ であることが更に好ましい。

【0074】 粗コート層を構成する多孔質セラミックの気孔率が上記範囲未満であると、隔壁の細孔内部の容積に対して堆積するパティキュレートの量が多いため、フィルタの再生作業が困難となるという問題があり、上記範囲を超えると、粗コート層の強度が不足するために、隔壁の表面から粗コート層が剥離してし

まうという問題があるため好ましくない。なお、隔壁を構成する多孔質セラミックの気孔率は、粗コート層を構成する多孔質セラミックの気孔率よりも5%以上大きいことが好ましい。両気孔率の差を5%以上とすることにより、隔壁を構成する多孔質セラミックにおける圧力損失（透過圧損）を小さくすることができるという利点がある。

【0075】 上記粗コート層は、第1の実施態様と同様に、例えば、ディッピング法等の従来公知のセラミック膜形成方法を利用して、セラミックスラリーをハニカム構造体の隔壁の排ガス流入セル側の表面に付着させ、乾燥、焼成する方法等により、薄膜状の粗コート層を形成すればよい。この際、粗コート層の平均細孔径はセラミックスラリー中の骨材粒子の粒度や配合比等、気孔率はセラミックスラリー中の骨材粒子の粒度や造孔材の量等、コート層厚みはセラミックスラリーの濃度や膜形成に要する時間等を制御することにより所望の値に調整することができる。なお、上記粗コート層については、「少なくとも1層」とあるように、2層以上形成してもよい。

【0076】 更に、第3の実施態様と、第1の実施態様又は第2の実施態様を組み合わせると、両実施態様の効果を享受することができる点において好ましい。例えば、ハニカム構造体の隔壁の排ガス流入セル側の表面に粗コート層を形成し、少なくとも粗コート層の表面及び粗コート層に存在する細孔の内壁に、酸化触媒を担持するとともに、隔壁の浄化ガス流出セル側の表面に微細コート層を形成したり、或いは、隔壁に存在する細孔の内部における浄化ガス流出セル側に微粒子層を形成することが好ましい。

【0077】 (5) 排ガス浄化システム

近年の排ガス規制の強化に伴って、自動車業界においては、パティキュレート
の排出量が少ないエンジン（内燃機関）が開発されている。上述してきた本発明
の触媒担持フィルタは、このようなパティキュレート低排出型のエンジンと組み
合わせることににより、効果的な排ガス浄化システムを構築することが可能である
。

【0078】 具体的には、パティキュレートの含有量が 0.1 g/kWh 以下
（より好ましくは $0.01 \sim 0.1 \text{ g/kWh}$ ）の排ガスを排出するように構成

された内燃機関からの排ガス流路に、本発明の触媒担持フィルタを配置する。このような排ガス浄化システムは、触媒担持フィルタを構成するハニカム構造体の隔壁の表面及び隔壁に存在する細孔の内部にパティキュレートが堆積する速度よりも、パティキュレートを酸化（燃焼）し、フィルタを再生する速度を速くすることが可能であり、フィルタを連続的に再生することができるという利点があり好ましい。

【0079】 (6) 触媒体

以上、本発明の触媒担持フィルタについて説明してきたが、これと同様の構成を有する触媒体も従来の触媒体に比して好ましい効果を奏する。

【0080】 本発明の触媒体は、ハニカム構造体の複数のセルの開口端部を目封じしない以外は、上述した本発明の触媒担持フィルタ（第1～第3の実施態様）と同様に構成したものであり、具体的には、①ハニカム構造体の一部のセルの隔壁の表面に、既述の微細コート層を少なくとも1層形成したもの、②ハニカム構造体の一部のセルにおいて、隔壁に存在する細孔の内部における隔壁の表面側に、既述の微粒子層を少なくとも1層形成したもの、③ハニカム構造体の一部のセルの隔壁の表面に、既述の粗コート層を少なくとも1層形成したものである。

【0081】 このような構成を採用することにより、細孔の開口部が閉塞されることがないので、従来の触媒体に比して、排ガスは比較的容易に隔壁に存在する細孔内部に侵入することができ、パティキュレートと隔壁に存在する細孔の内部に担持された酸化触媒との接触度合いが向上するため、パティキュレートの酸化（燃焼）を十分に促進することができる。また、排ガス中に含まれる300nm以下のパティキュレートが拡散運動により、隔壁の細孔内部にまで侵入し易くなるので、このようなパティキュレートの酸化（燃焼）を促進する効果が大きい点において好適に用いることができる。

【0082】 なお、本発明の触媒体は、本発明の触媒担持フィルタと同様に、微細コート層形成セルと微細コート層非形成セル、微粒子層形成セルと微粒子層非形成セル、粗コート層形成セルと粗コート層非形成セルとが交互に配置されるものであることが好ましい。

【0083】 また、本発明の触媒体における、隔壁を構成する多孔質セラミッ

ク、並びに、微細コート層、微粒子層、又は粗コート層を構成する多孔質セラミックの平均細孔径や気孔率については、本発明の触媒担持フィルタに準じて構成すればよい。また、微細コート層、微粒子層、又は粗コート層の形成方法についても本発明の触媒担持フィルタの場合と同様である。

【0084】 (7) 用途

以上説明してきた本発明の触媒担持フィルタ、排ガス浄化システム、及び触媒体は、ディーゼルエンジン、普通自動車用エンジン、トラックやバス等の大型自動車用エンジンをはじめとする内燃機関、各種燃焼装置から排出される排ガス中に含まれるパーティキュレートを捕集し、或いは浄化するために好適に用いることができる。

【0085】

【実施例】 以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、以下に示す実施例、及び比較例における「平均粒子径」としては、ストークスの液相沈降法を測定原理とし、X線透過法により検出を行う、X線透過式粒度分布測定装置（例えば、島津製作所製セディグラフ 5000-02 型等）により測定した 50% 粒子径の値を使用した。

【0086】

[ハニカム構造体]

実施例、比較例とも以下に示すようなハニカム構造体を使用して、触媒担持フィルタを構成した。

【0087】 このハニカム構造体は、コージェライトからなる、端面（セル開口面）形状が外径 194 mm ϕ の円形、長さが 152 mm であり、セル形状は 1.17 mm \times 1.17 mm の正方形セル、隔壁の厚さが 12 mil (300 μ m)、セル密度が 46.5 セル / cm² (300 セル / 平方インチ) のものであった。このハニカム構造体の水銀圧入法により測定した気孔率は 65%、平均細孔径は 25 μ m であった。このハニカム構造体は、複数のセルの一方の開口端部と他方の開口端部とを互い違いに目封じした構造とした。

【0088】

(比較例 1)

上記ハニカム構造体の隔壁の排ガス流入セル側の表面に、酸化触媒である Pt を含む触媒液をウォッシュコートした後、高温で熱処理して焼き付ける方法により、比較例 1 の触媒担持フィルタを得た。比較例 1 の触媒担持フィルタは、Pt が 1 g/L の割合で担持されてなるものであった。

【0089】

(実施例 1)

上記ハニカム構造体の隔壁の浄化ガス流出セル側の表面に、平均粒子径 $12\ \mu\text{m}$ のコーゼライト粉末を含むセラミックスラリーを付着させ、乾燥、焼成する方法により、薄膜状の微細コート層を形成した。この微細コート層の水銀圧入法により測定した気孔率は 55%、平均細孔径は $15\ \mu\text{m}$ 、コート層厚みは $30\ \mu\text{m}$ であった。

【0090】 上記のように微細コート層を形成したハニカム構造体の隔壁の排ガス流入セル側の表面に、酸化触媒である Pt を含む触媒液をウォッシュコートした後、高温で熱処理して焼き付ける方法により、実施例 1 の触媒担持フィルタを得た。実施例 1 の触媒担持フィルタは、Pt が 1 g/L の割合で担持されてなるものであった。

【0091】

[評価方法]

上記比較例 1、及び実施例 1 の触媒担持フィルタについて、排気量 2.5 L のディーゼルエンジンを使用し、触媒担持フィルタにパティキュレート（スス）を堆積（付着）させながら、圧力損失値の測定を実施した。この際の排ガスの流入温度は 300°C 、排ガス流量は $2.5\ \text{Nm}^3/\text{分}$ 、パティキュレートの粒子径は $20\sim 400\ \text{nm}$ 程度であった。

【0092】 比較例 1、及び実施例 1 の触媒担持フィルタについて、パティキュレートの発生量が 10 g に達した際の圧力損失値を比較したところ、比較例 1 の触媒担持フィルタの圧力損失値が $15\ \text{kPa}$ であったのに対し、実施例 1 の触媒担持フィルタの圧力損失値は $8\ \text{kPa}$ と低い値を示した。また、圧力損失値測定後において、比較例 1、及び実施例 1 の触媒担持フィルタのパティキュレート捕集効率（フィルタ内への捕集、或いはフィルタ内での燃焼によって除去される

パティキュレートの比率)を測定したところ、比較例 1 の触媒担持フィルタの捕集効率が 9 2 %であったのに対し、実施例 1 の触媒担持フィルタの捕集効率は 9 7 %と高い捕集効率を示した。

【0 0 9 3】 上記のことから、比較例 1 の触媒担持フィルタよりも実施例 1 の触媒担持フィルタの方が、捕集されたパティキュレートの量が多いにも拘わらず、パティキュレート付着時の圧力損失値が低いことが確認された。即ち、実施例 1 の触媒担持フィルタは、捕集されたパティキュレートと酸化触媒とを十分に接触させることができるために、排ガス中のパティキュレートを減少させ、フィルタの再生作業の頻度を低下させることが可能になるものと認められた。

【0 0 9 4】

【発明の効果】 以上説明したように、本発明の触媒担持フィルタは、ハニカム構造体の複数のセルを区画する隔壁の浄化ガス流出セル側の表面に、隔壁を構成する多孔質セラミックよりも平均細孔径の小さい多孔質セラミックからなる微細コート層を、少なくとも 1 層形成すること等としたので、排ガス中に含まれるパティキュレートを確実に捕集することができるのは勿論のこと、隔壁に存在する細孔内に担持された酸化触媒とパティキュレートとが十分に接触できるようにして、排ガス中のパティキュレートを減少させ、フィルタの再生作業の頻度を低下させることが可能となる。

【0 0 9 5】 また、パティキュレートと酸化触媒との接触度合いが向上することによって、パティキュレートの酸化（燃焼）が比較的低温から徐々に（安定して）進行するので、多量に堆積したパティキュレートが一気に燃焼して、フィルタの異常な温度上昇を引き起こすことがない。従って、酸化触媒の劣化やフィルタの溶損等を効果的に防止することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 一般的なハニカム構造体の構造を示す模式図である。

【図 2】 ハニカム構造体を目封じした構造の例を示す模式図である。

【図 3】 従来の触媒担持フィルタの一の実施態様を示す説明図であり、隔壁近傍部分の拡大断面図である。

【図 4】 本発明の触媒担持フィルタの一の実施態様を示す説明図であり、図 4

(a) は隔壁近傍部分の拡大断面図、図 4 (b) は本発明の触媒担持フィルタの機能を説明するための概念図である。

【図 5】 本発明の触媒担持フィルタの別の実施態様を示す説明図であり、本発明の触媒担持フィルタの機能を説明するための概念図である。

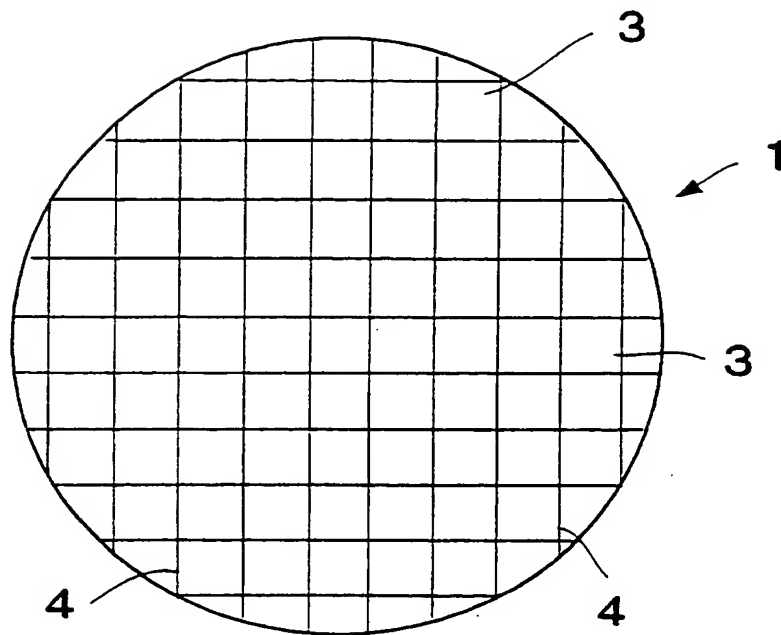
【図 6】 本発明の触媒担持フィルタの更に別の実施態様を示す説明図であり、図 6 (a) は隔壁近傍部分の拡大断面図、図 6 (b) は本発明の触媒担持フィルタの機能を説明するための概念図である。

【符号の説明】

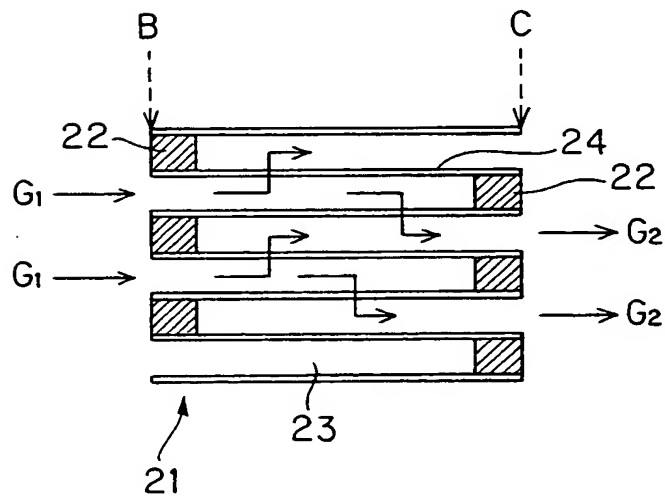
1…ハニカム構造体、3…セル、4…隔壁、21…ハニカム構造体、22…目封じ部、23…セル、24…隔壁、25…細孔、26…酸化触媒、31…隔壁、32…浄化ガス流出セル側の表面、33…微細コート層、34…細孔、35…酸化触媒、36…排ガス流入セル側の表面、37…微粒子層、38…粗コート層、B…排ガス流入側端面、C…浄化ガス流出側端面、G, G₁…排ガス、G₂…浄化ガス。

【書類名】 図面

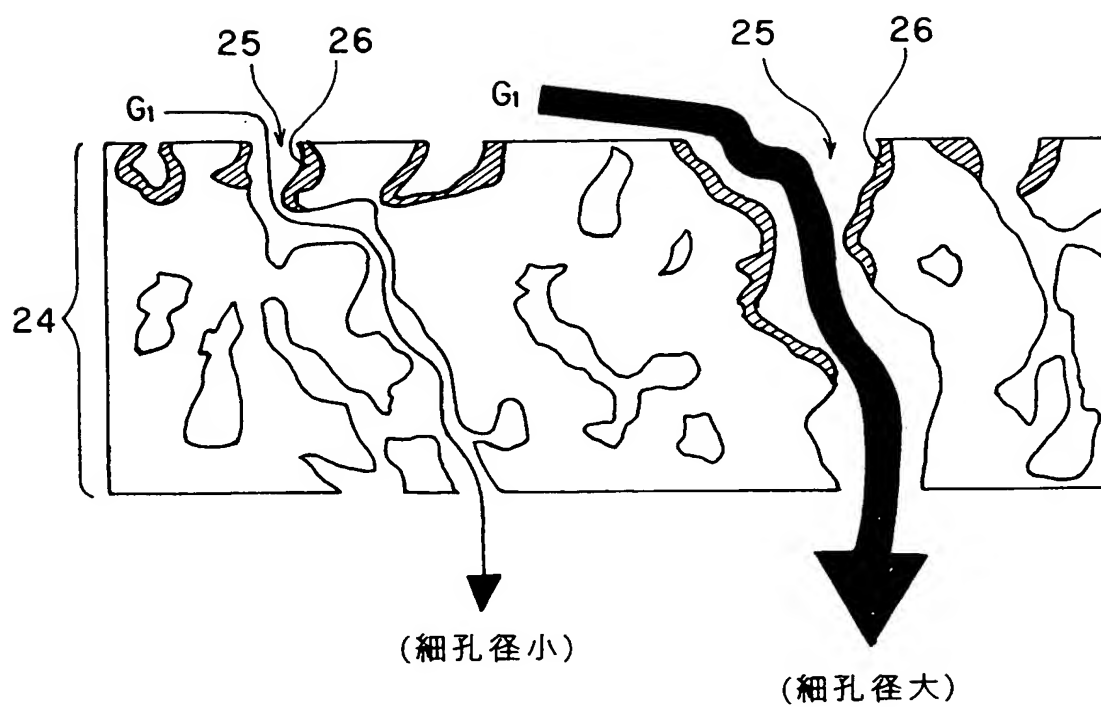
【図 1】



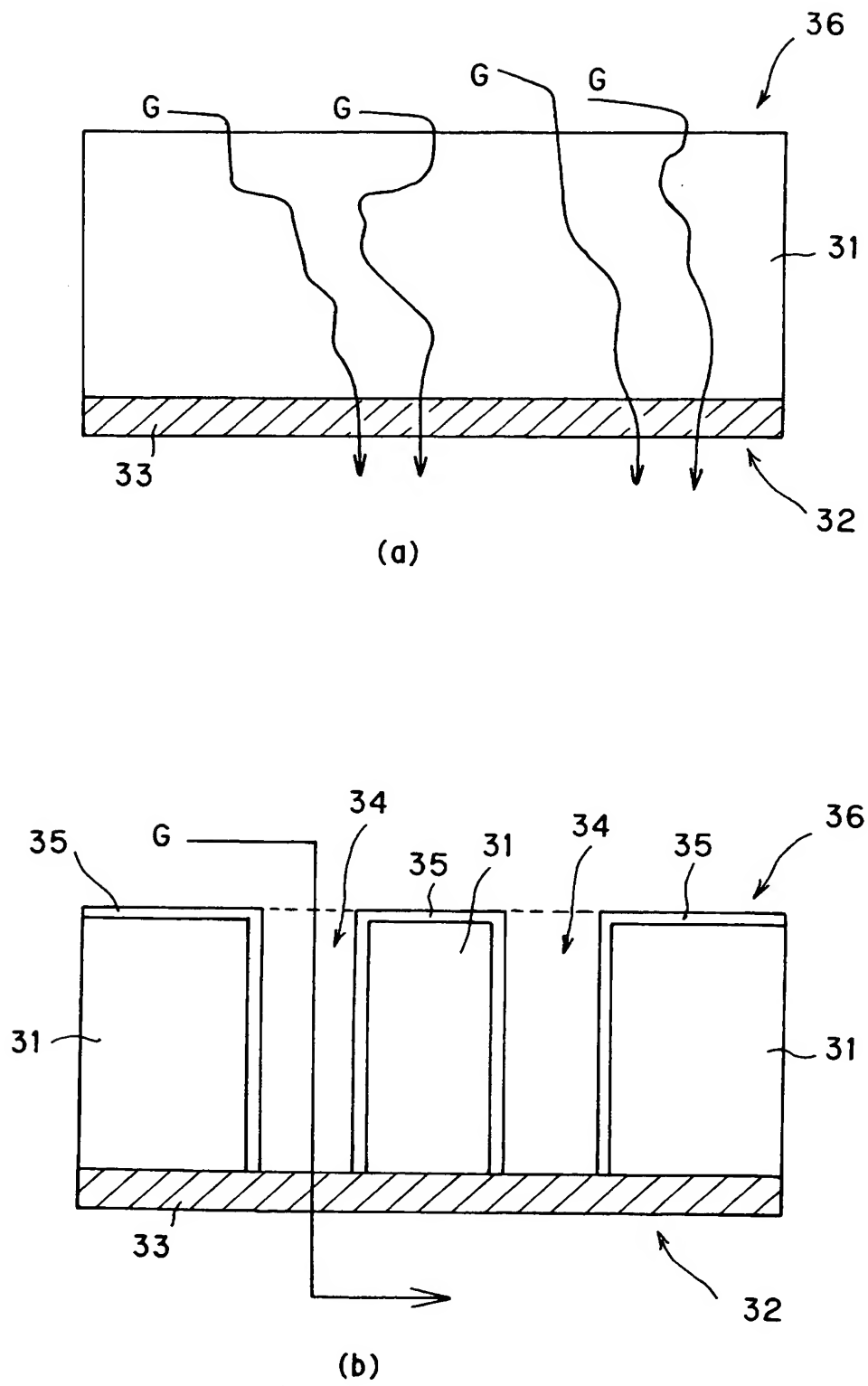
【図 2】



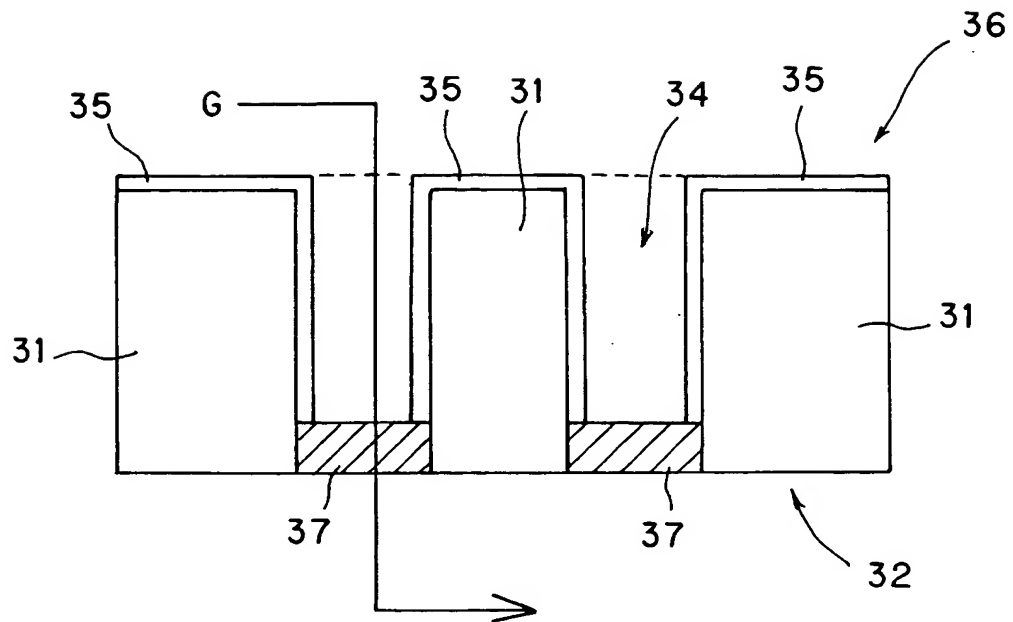
【図 3】



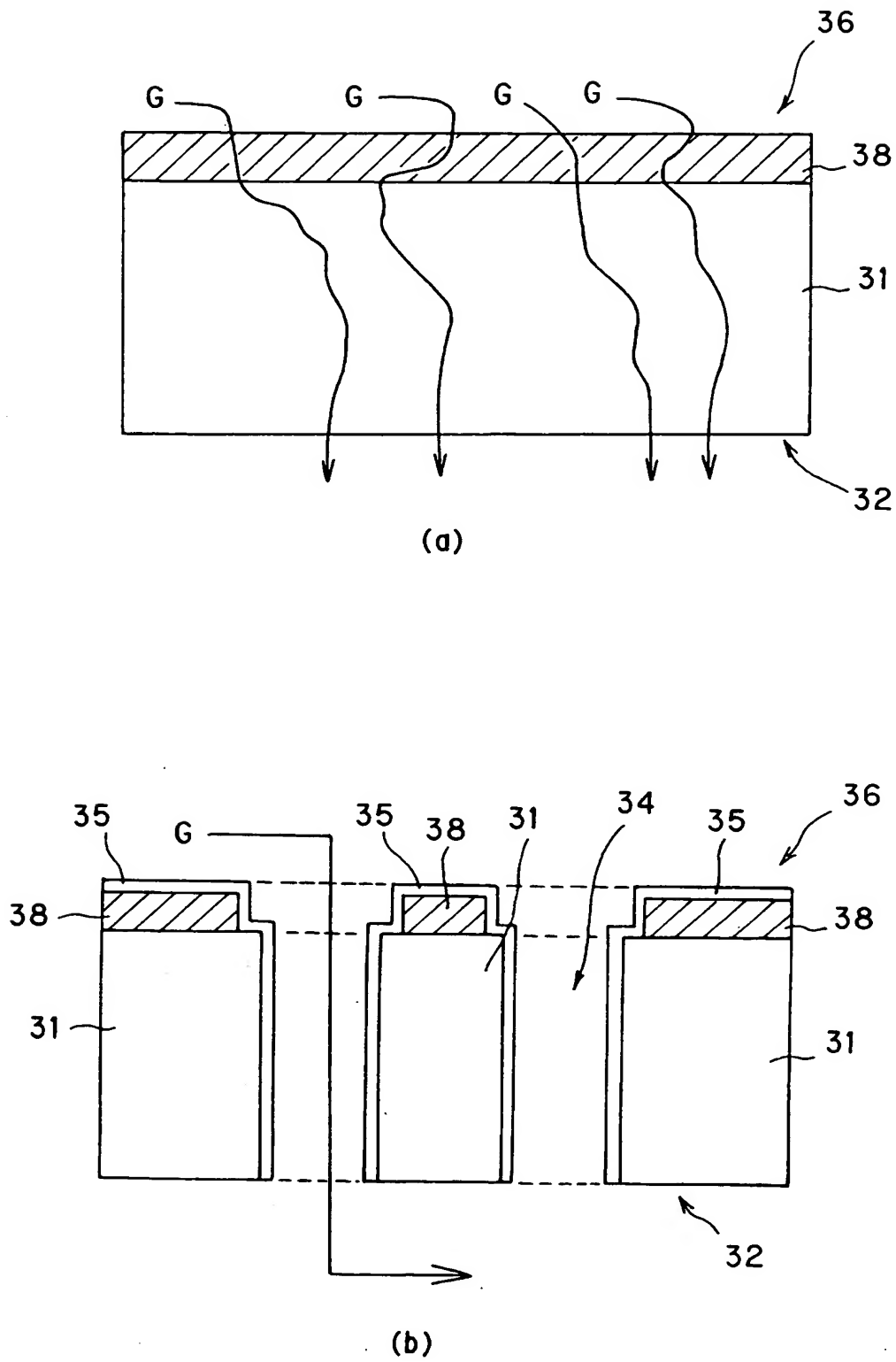
【図 4】



【図 5】



【図 6】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 排ガス中に含まれるパティキュレートを実際に捕集することができるのは勿論のこと、酸化触媒とパティキュレートとが十分に接触できるようにして、排ガス中のパティキュレートを減少させ、フィルタの再生作業の頻度を低下させることが可能な触媒担持フィルタを提供する。

【解決手段】 隔壁 31 によって区画された複数のセルを有するハニカム構造体と、排ガス G 中に含まれるパティキュレートの酸化を促進するための酸化触媒 35 とを備えた触媒担持フィルタである。一方の開口端部が目封じされ、酸化触媒 35 が隔壁 31 の表面に担持された排ガス流入セルと、他方の開口端部が目封じされた浄化ガス流出セルとを交互に配置し、隔壁 31 の浄化ガス流出セル側の表面 32 に、隔壁 31 を構成する多孔質セラミックよりも平均細孔径の小さい多孔質セラミックからなる微細コート層 33 を少なくとも 1 層形成する。

【選択図】 図 4

特願 2 0 0 3 - 0 9 2 0 6 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 4 0 6 4]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 4 日

[変更理由]

新規登録

住 所

愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番 5 6 号

氏 名

日本碍子株式会社